

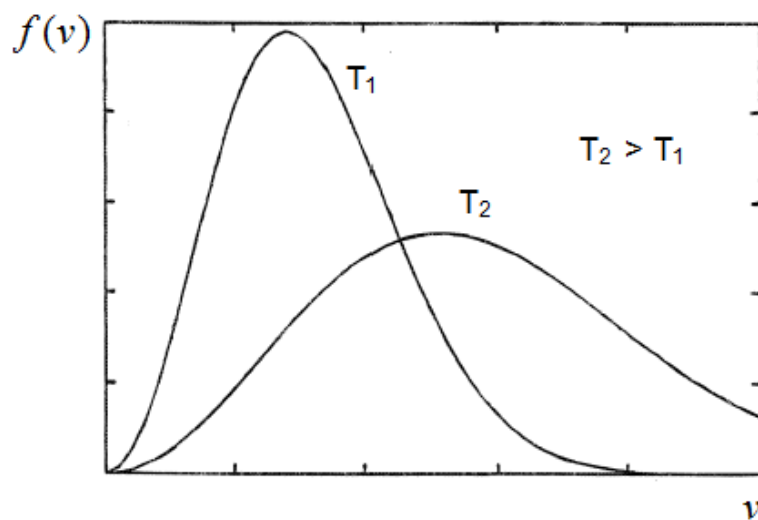
## Termo-Estatística – Licenciatura: 13ª Aula (17/04/2013)

Prof. Alvaro Vannucci

### RELEMBRANDO

- Distribuição de Probabilidade de Maxwell-Boltzmann:

$$f(v)dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv$$



- Número  $n$  de partículas com velocidade entre  $v_1$  e  $v_2$ :

$$n = N \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$

- Probabilidade de se encontrar uma molécula com energia entre  $E$  e  $E + dE$ :

$$f(E)dE = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

- Estávamos resolvendo o exercício 9 – Lista 3:

9. (a) Calcule a distribuição de energia  $f(E)$ , tal que  $f(E)dE$  é a fração de moléculas com energia entre  $E$  e  $E + dE$  para um gás ideal em equilíbrio térmico à temperatura  $T$ .  
(b) A partir da distribuição calculada no item (a), calcule a energia média  $\langle E \rangle$ , comparando o resultado com  $m(v_{qm})^2/2$ . Resp :  $3kT/2$ .  
(c) Calcule a energia mais provável  $E_p$  comparando o resultado com  $m(v_p)^2/2$ . Resp :  $kT/2$ .

► a) Mostramos que a função distribuição acima se encontra **normalizada**:

► b) Para o cálculo de  $\bar{E}$ :

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} E f(E) dE = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} E^{3/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

► **Mudança de variável:**  $\frac{E}{kT} = \xi^2 \Rightarrow dE = 2\xi kT d\xi$  (e os limites de integração se mantêm).

► Então:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} (kT \xi^2)^{3/2} e^{-\xi^2} 2\xi kT d\xi = \\ &= \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \cancel{(kT)^{3/2}} 2kT \int_0^{\infty} \xi^4 e^{-\xi^2} d\xi \\ &= \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} ; \alpha = 1 \text{ (como vimos na última aula)} \end{aligned}$$

$$\therefore \bar{E} = \frac{4\pi kT}{\sqrt{\pi^3}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\pi^3}} kT = \frac{3}{2} kT ; \text{ como já esperávamos (pelo **Teorema** da Equipartição de Energia)}$$

**da Equipartição de Energia)**

► c) Energia **mais provável**: corresponde ao **valor de pico** da distribuição.

Devemos então calcular:  $\left. \frac{\partial f(E)}{\partial E} \right|_{E=E_p} = 0$

Assim:

$$\left. \frac{\partial f(E)}{\partial E} \right|_{E=E_p} = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \left[ \frac{1}{2} E^{-1/2} e^{-\frac{E}{kT}} + E^{-1/2} \left( -\frac{1}{kT} \right) e^{-\frac{E}{kT}} \right] \Bigg|_{E=E_p} = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{E_p}} = \frac{1}{kT} \sqrt{E_p} \Rightarrow \boxed{E_p = \frac{1}{2} kT}$$

-----

► Na obtenção destas funções distribuição (de velocidade e energia) foi considerado o movimento translacional de moléculas de um gás ideal (partículas “livres” dentro de uma caixa), sem outras influências externas.

► Mas, e em situações nas quais as moléculas estão também submetidas a uma energia potencial, dependente da posição? Como proceder?

► Nestes casos, consideraremos que  $E(\text{total}) = E_C + E_{pot}$ ; sendo que:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m^2v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

► De forma que (seguindo o mesmo procedimento de Maxwell-Boltzmann) a probabilidade de se encontrar moléculas com componentes do momento linear entre  $p_x$  e  $p_x + dp_x$ ,  $p_y$  e  $p_y + dp_y$ ,  $p_z$  e  $p_z + dp_z$  da posição entre  $x$  e  $x + dx$ ,  $y$  e  $y + dy$ ,  $z$  e  $z + dz$ , será:

$$f(x)dx \cdot f(y)dy \cdot f(z)dz \cdot f(p_x)dp_x \cdot f(p_y)dp_y \cdot f(p_z)dp_z =$$

$$= \underbrace{f(x)f(y)f(z)f(p_x)f(p_y)f(p_z)}_{\equiv \text{função distribuição } f(\vec{p}, \vec{r})} \underbrace{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}_{d\zeta \equiv \text{volume infinitesimal do espaço de fase hexadimensional}}$$

$\equiv$  função distribuição  $f(\vec{p}, \vec{r})$

$d\zeta \equiv$  volume infinitesimal do espaço de fase hexadimensional

► De forma que a probabilidade de se encontrar uma molécula em um volume infinitesimal ( $d\zeta$ ) deste espaço de fase será:

$$f(x, y, z, p_x, p_y, p_z)d\zeta = C e^{-\frac{E}{KT}} d\zeta$$

► Sendo que  $C$  é a constante de normalização e  $E = E_C + E_{pot}$ , de forma que cada componente do espaço de fase,  $\xi_i$ , tem a forma:

$$f(\xi_i) = C_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

► Este resultado se aplica nas situações em que temos uma variação **contínua** da energia do sistema; mas posteriormente iremos generalizar para casos nos quais a energia assume valores **discretos**.

► Veremos agora que a chamada “*Lei das Atmosferas*” constitui-se em uma aplicação interessante do resultado obtido acima.

► Esta lei é obtida supondo-se o campo gravitacional como sendo uniforme (o valor de **g** é considerado constante), e a atmosfera sendo composta por um gás ideal a uma temperatura **T**, que não varia).

► Nesta situação, a energia total de cada molécula do gás pode ser escrita:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + mgz = \frac{p^2}{2m} + mgz$$

► De maneira que:

$$f(p_x, p_y, p_z, z) = C \underbrace{e^{-\frac{p^2}{2mkT}}}_{\substack{\text{função distribuição da densidade de} \\ \text{probabilidade)}}} e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

$$\underbrace{e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}}}_{\text{espaço}}$$

► Como a integral desta função no espaço todo *tem que ser* igual a um:

$$\int_{\text{espaço}} f(p_x, p_y, p_z, z) = C \int_0^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_0^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_0^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z \int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = 1$$

► Veremos a continuação na próxima aula.